

氧化还原体系引发 MMA 在羊毛上接枝的探讨

郑 庆 康

(成都科技大学)

【摘要】 本文通过经不同处理后的羊毛纤维与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体接枝增重率的测定,接枝前后羊毛纤维的红外光谱分析,扫描电镜观察及 ESR 技术检测溶液和羊毛中的自由基,肯定了过氧化氢-乙二醛氧化还原体系可以引发甲基丙烯酸单体,通过自由基反应与羊毛发生接枝。羊毛纤维参加接枝反应的基团可能是一NH₂、—OH、—SH 等。

Kantouch 和 Madaras 等曾经用高铈酸盐、过硫酸钾、过氧化氢-亚铁盐及高碘酸盐等成功地引发了乙烯醇、甲基丙烯酸甲酯单体在羊毛上接枝^[1~2]。本文通过经处理的羊毛纤维与 MMA 单体接枝测定和分析,肯定了过氧化氢-乙二醛氧化还原体系可以引发 MMA 单体,通过自由基反应与羊毛发生接枝。文中在国内首次应用 ESR 技术检测了纤维化学反应的结果,它将开辟纤维内部结构、化学反应历程现代化仪器应用的新领域。

一、实验部分

1. 试样制备

美利奴 64^S 洗净毛用乙醚萃取 6 小时,乙醇萃取 4 小时,冷水冲洗至无乙醇味,室温风干备用。还原毛, FNDB 处理毛按资料[3][4]制备。

2. 接枝增重率测定

取上述制备的羊毛,经调湿称重后,投入加热到 70℃,盛有按溶比 1:50 加入 4%(对液重)的甲基丙烯酸甲酯单体水混合液的带塞烧瓶中,按 H₂O₂: OHC—CHO = 0.1:0.04(mol 比)加入过氧化氢、乙二醛溶液,恒温 70℃反应规定时间,取出水洗,丙酮回流萃取 8 小时,水洗,室温风干,调湿、称重。按下式计算接枝增重率。

$$\text{接枝增重率} \% = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100\%$$

式中: w_1 为接枝前羊毛重; w_2 为接枝后羊毛重。

3. 红外分光光度法分析

提油毛和接枝毛用压片法,甲基丙烯酸甲酯单体溶液用涂敷法在 NICOLFT10-MX 副立叶红外分光光度计上测试。

4. 扫描电镜观察

用 KYKY, AMRAY-100B 型扫描电镜观察。

5. ESR 技术检测

待测试样:(1)过氧化氢:乙二醛=3:1(体积比)加入 4%(对液重)甲基丙烯酸甲酯单体混合液,并加入少量 N-叔丁基-2-苯基硝胺灵;(2)提油毛;(3)处理毛:将提油毛经过氧化氢:乙二醛=0.1:0.04(mol 比)溶液 50℃处理 10 分钟后,去离子水冲洗数次,室温风干。

将上述试样放入内径为 4 毫米玻璃样品管,通氩气 10 分钟后密封。试样(1)加热到 70℃,恒温 3 分钟,取出冷却到室温。以上各样在 Varian-E115 波谱仪上测试,记录 ESR 信号。

二、结果与讨论

图 1 是 MMA 单体在过氧化氢-乙二醛氧化还原体系存在下,70℃与经不同处理后的羊毛接枝反应速率曲线。从图中可以看出,没有该氧化还原体系存在时,或只加入过氧化氢或乙二醛, MMA 单体与羊毛几乎不发生接枝反应。只有在过氧化氢-乙二醛氧化还原体系存

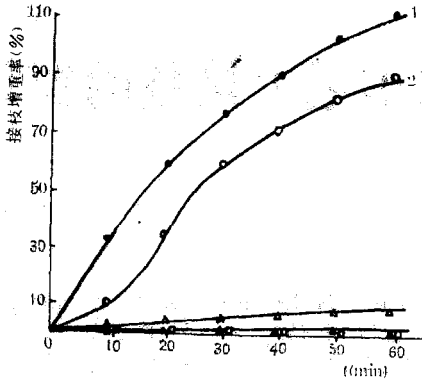


图 1 羊毛接枝速率曲线

1—未处理；2—经还原处理；3—二硝基氟苯处理；4—只有乙二醛作引发剂；5—只有H₂O₂作引发剂。

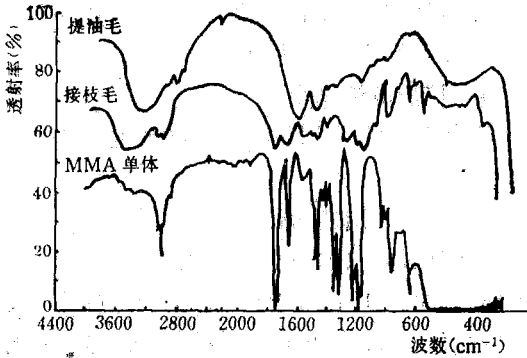


图 2 红外分光光谱图

在时，MMA 单体才与羊毛发生接枝反应，接枝增重率随反应时间的延长而增加。

从接枝前后羊毛的红外光谱(见图 2)来看，原来羊毛的酰胺基峰位于 1678cm⁻¹ 处。接枝后，羊毛还在 1740cm⁻¹ 处有新的吸收峰出现。对照 MMA 单体的红外谱发现，该新峰的位置与 MMA 单体中羰基峰位置基本一致。另外，从接枝前后羊毛的扫描电镜图(见图 3. a-d)可见，接枝后羊毛鳞片边缘有沉积物，鳞片有被胀破现象，横截面更接近椭圆形。实验中还发现，接枝后羊毛体积增大，强力降低。这些事实都证明了 MMA 单体 进入羊毛内部，与羊毛发生了接枝反应。

经还原处理后，羊毛二硫键被切断，这样由于羊毛上产生了 R·S·自由基，使其反应位置增加，同时羊毛结构变得更疏松，允许更多

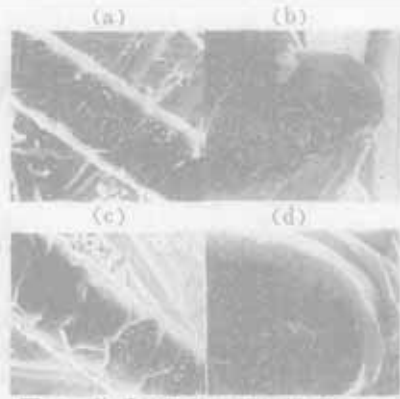


图 3 羊毛接枝前后的扫描电镜图 (a)提油毛；(b)提油毛横截面；(c)接枝毛；(d)接枝毛横截面。

的 MMA 单体进入纤维内部发生反应，结果接枝速率和接枝增重率增加(见图 1)。经 2、4-二硝基氟苯处理后，羊毛上的某些 -NH₂、-OH、-SH 等基团被封闭，羊毛大分子上参与反应的位置减少，接枝速率和接枝增重率都大为降低(见图 1)。

从上面的讨论可以推定，在 MMA 单体与羊毛的接枝反应中，羊毛上参与反应的基团可能是 -OH、-NH₂、-SH 等。

用捕获剂捕获后 MMA 自由基的 ESR 谱。图谱中出现了三条对称等距谱峰，其光谱分裂因子 $g=2.0062$ ，超精细分裂常数 $a_{N-O} = 15.5G$ 。 ¹⁴N 核自旋量子数 $I=1$ ，故应出现 1:1:1 三个谱峰，而 $a_{N-O} = 15.5G$ 应为 -N-O· 的超精细分裂常



图 4 用捕获剂捕获后 MMA 自由基的 ESR 谱

图 4 为加入少量自由基捕获剂 N-叔丁基-α-苯基硝酸灵后，MMA 单体，过氧化氢-乙二醛体系的 ESR 谱。图谱中出现了三条对称等距谱峰，其光谱分裂因子 $g=2.0062$ ，超精细分裂常数 $a_{N-O} = 15.5G$ 。 ¹⁴N 核自旋量子数 $I=1$ ，故应出现 1:1:1 三个谱峰，而 $a_{N-O} = 15.5G$ 应为 -N-O· 的超精细分裂常

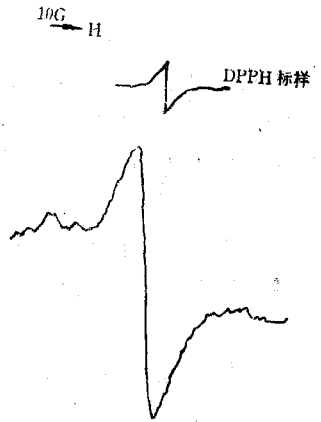


图 5 提油毛的 ESR 谱

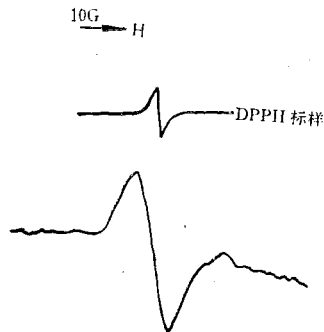


图 6 经过氧化氢-乙二醇处理后羊毛的 ESR 谱

数。尽管实验中为得到信号用了较大的调幅, 以及产物结构的复杂, 造成峰宽增加, 没有出现进一步超精细分裂, 但仍可断定该体系中有 MMA 自由基产生。

图 5、6 是提油毛及过氧化氢-

乙二醇体系处理毛的 ESR 图谱。从图 5 可以看到羊毛本身就含有一些顺磁分子或未成对电子, 其 $g=2.0044$, 半宽度 $\Delta H=8.5G$ 。处理后的羊毛的 ESR 图谱上出现了多个游基小峰。但由于羊毛结构的复杂性, 以及为获取信号用较大调幅造成峰宽增加, 从而影响了 ESR 谱的进一步超精细分裂。另外, 处理毛的 ESR 谱的 $g=2.0064$, $\Delta H=10.0G$, 比提油毛大, 故可认为经过氧化氢-乙二醇体系处理后, 羊

毛上产生新的自由基。因此, 可以肯定, MMA 单体与羊毛的接枝反应是通过自由基历程进行的。

三、结 论

1. 过氧化氢-乙二醇氧化还原体系可以引发 MMA 单体在羊毛上接枝。其反应是通过自由基历程进行。

2. 羊毛上参与接枝反应的基团可能是 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 等基团。

(收稿日期: 1989 年 5 月 13 日。)

参 考 资 料

- [1] G. W. Madaras et al: «J. S. D. C», 70 (1954)112.
- [2] A. Kantouch et al: «Text. Res. J.», Jan (1972)9.
- [3] L. J. Wolfrom: «J S. D. C», 77, (1961) 477.
- [4] F. G. Lennox: «Text. Res. J.», 25(1955) 676.